

## HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM AND LABEL

**Publication number:** JP2002361741 (A)

**Publication date:** 2002-12-18

**Inventor(s):** ITO HIDEKI; TAHODA TADASHI; NAGANO HIROMU +

**Applicant(s):** TOYO BOSEKI +

**Classification:**

- **International:** C08J5/18; B29C61/06; G09F3/04; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00; C08J5/18; B29C61/06; G09F3/04; (IPC1-7); B29C61/06; C08J5/18; G09F3/04; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00; C08L67/00

- **European:**

**Application number:** JP20020017575 20020125

**Priority number(s):** JP20020017575 20020125; JP20010017376 20010125; JP20010067368 20010309; JP20010107267 20010405; JP20010109026 20010406; JP20010109028 20010406

### Abstract of JP 2002361741 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat-shrinkable polyester film for a full label of a bottle, especially a full label of a PET bottle and especially a heat-shrinkable polyester film which is used for a full label of a PET bottle with an outstanding outer finish appearance and almost no generation of marks, mottles and a distortion due to shrinkage, with regard to the heat-shrinkable polyester film, especially the heat-shrinkable polyester film best-suited for use applications as a label. **SOLUTION:** This heat-shrinkable polyester film shows a coefficient of shrinkage in hot water of 5 to 60% at a treatment temperature of 70 deg.C for five seconds of treatment time and 65 to 95% at 85 deg.C for five seconds, in the main shrink direction and further, not more than 10% at 85 deg.C for five seconds in the orthogonal direction with the main shrink direction. In addition, the film shows a heat shrink stress of not more than 13 MPa at 90 deg.C in the main shrink direction and a film haze of 10% or less.

---

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-361741  
(P2002-361741A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 2 1 0
G 0 9 F 3/04		G 0 9 F 3/04	C
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
105:02		105:02	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-17575 (P2002-17575)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
(22) 出願日	平成14年 1 月 25 日 (2002. 1. 25)	(72) 発明者	伊藤 秀樹 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
(31) 優先権主張番号	特願2001-17376 (P2001-17376)	(72) 発明者	多保田 規 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
(32) 優先日	平成13年 1 月 25 日 (2001. 1. 25)	(72) 発明者	永野 熙 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-67368 (P2001-67368)		
(32) 優先日	平成13年 3 月 9 日 (2001. 3. 9)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-107267 (P2001-107267)		
(32) 優先日	平成13年 4 月 5 日 (2001. 4. 5)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム及びラベル

(57) 【要約】

熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、特にラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

【課題】 ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、特に仕上がり外観に優れる P E T ボトルのフルラベルに用いられる収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。

【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、該ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度 7 0 ° C ・ 処理時間 5 秒で 5 ~ 6 0 % であり、8 5 ° C ・ 5 秒で 6 5 ~ 9 5 % であり、主収縮方向と直交する方向において、8 5 ° C ・ 5 秒で 1 0 % 以下であり、主収縮方向の熱収縮応力が 9 0 ° C で 1 3 M P a 以下であり、かつフィルムヘーズが 1 0 % 未満であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、該ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度 70℃・処理時間 5 秒で 5～60％であり、85℃・5 秒で 65～95％であり、主収縮方向と直交する方向において、85℃・5 秒で 10％以下であり、主収縮方向の熱収縮応力が 13MPa 以下であり、かつフィルムヘーズが 10％未満であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 2】 請求項 1 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、該ポリエステル系フィルムの主収縮方向における処理温度 80℃・5 秒および処理温度 70℃・処理時間 5 秒における温湯収縮率差が 60％以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 3】 請求項 1 あるいは 2 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、ポリエステルエラストマーを 5 重量％以上配合してなることを特徴とする記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 4】 請求項 1、2、及び 3 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、厚み分布が 6％以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 5】 請求項 1、2、3、及び 4 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを使用して作製されたラベル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、特にラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。さらに詳しくは、ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用であって、熱収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 熱収縮性フィルム、特にボトルの胴部のラベル用の熱収縮性フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなるフィルムが主として用いられている。しかし、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、ポリエチレンについては、印刷が困難である等の問題がある。さらに、PET ボトルの回収リサイクルにあたっては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン等の PET 以外の樹脂のラベルは分別する必要がある。このため、これらの問題の無いポリエステル系の熱収縮性フィルムが注目を集めている。

【0003】 また、近年、ペットボトルのリサイクルに関して着色ボトルは再生に不向きであることからその代案が検討されてきた。その中に無着色ボトルを使用し、

着色ラベルをボトル全体に収縮させる方法がある。

【0004】 しかし、ボトルのフルラベルとして使用する場合、ボトル形状が複雑でかつ多くの種類があるため、従来の熱収縮性フィルムでは収縮仕上がり性において問題が発生する場合がある。特に飲料ボトル等で、飲み口部分が細く胴部とのボトル径の差が大きい物のフルラベルでは、従来の熱収縮性フィルムはボトルの上部首部に収縮不足が発生する。このようなボトルのフルラベルに使用する熱収縮性フィルムは、高収縮率などの熱収縮特性が必要である。

【0005】 このように、ボトルのフルラベル用途の場合、これまでのポリエステル系熱収縮性フィルムでは性能が不十分であった。例えば、特開 2000-169601 に開示されているフィルムは、高収縮ではあるが、収縮仕上がり性が要求されているレベルには達していなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決するものであり、その目的とするところは、ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、特に仕上がり外観に優れる PET ボトルのフルラベルに用いられる収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することである。さらに印刷後のラベルの発色が良好な熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度 70℃・処理時間 5 秒で 5～60％であり、85℃・5 秒で 65％以上であり、主収縮方向と直交する方向において、85℃・5 秒で 10％以下であり、主収縮方向の熱収縮応力が 13MPa 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムであり、そのことにより上記課題が解決される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の実施の形態を具体的に説明する。

【0009】 本発明で使用するポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。

【0010】 脂肪族ジカルボン酸（例えばアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等）を含有させる場合、含有率は 3 モル％未満であることが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸を 3 モル％以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、高速装着時のフィルム腰が不十分である。

10

20

30

40

50

【0011】また、3価以上の多価カルボン酸（例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等）を含有させないことが好ましい。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。

【0012】本発明で使用するポリエステルを構成するジオール成分としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、芳香族ジオール等が挙げられる。

【0013】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに用いるポリエステルは炭素数3〜6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させて、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）を60〜75℃に調整したポリエステルが好ましい。

【0014】また、収縮仕上り性が特に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとするためには、ネオペンチルグリコールをジオール成分の1種として用いることが好ましい。

【0015】炭素数8個以上のジオール（例えばオクタジオール等）、又は3価以上の多価アルコール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）は、含有させないことが好ましい。これらのジオール、又は多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。

【0016】ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールはできるだけ含有させないことが好ましい。特にジエチレングリコールは、ポリエステル重合時の副生成成分のため、存在しやすいが、本発明で使用するポリエステルでは、ジエチレングリコールの含有率が4モル%未満であることが好ましい。

【0017】なお、本発明の熱収縮性フィルムは、上記条件の満たす単独ポリエステルでもよく、2種以上のポリエステルを混合して使用しても良い。2種以上のポリエステルを混合して使用する場合、ポリエステル酸成分、ジオール成分の含有率は、混合したポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率である。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはかわらない。

【0018】2種類以上のポリエステルを混合して使用する形態としては、例えば、次ぎの場合が、挙げられる。

1. PET／共重合PES
2. 共重合PES／共重合PES

### 3. PET／共重合PES／共重合PES

【0019】さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるために、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの無機滑剤、また例えば、長鎖脂肪酸エステルなどの有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0020】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムには、高収縮率を得るために、非晶性ポリエステルの配合するのが好ましいが、非晶性ポリエステルとは別にポリエステルエラストマーを5〜24重量%以上配合するのが好ましく、さらに好ましくは10〜24重量%配合させる。またさらに好ましくは、15〜24重量%配合させる。特に好ましくは17〜24重量%配合させる。5重量%未満では低温収縮性が発現しにくく、収縮時にシワ等の不良が起こり易い。また、24重量%をこえると高収縮率が発現しにくくボトル首部の収縮不足等の不良が発生しやすい。

【0021】さらに、ポリエステルエラストマーを配合することで、加熱収縮時の収縮応力が低減しやすいという利点もあることがわかった。また、非晶性ポリエステルの配合量を多くしすぎない方が加熱収縮時の収縮応力が低減しやすい。

【0022】本発明で使用するポリエステル系エラストマーは、高融点結晶性ポリエステルセグメント（ハードセグメント）と分子量400以上の低融点軟質重合体セグメント（ソフトセグメント）からなる共重合体であり、且つ高融点結晶性ポリエステルセグメント構成成分だけで高分子量重合体を形成した場合の融点が200℃以上であり、低融点軟質重合体セグメント構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が80℃以下である構成単位からなるポリエステル系ブロック共重合体を、意味する。

【0023】高融点結晶性ポリエステルセグメント構成成分は、その構成成分だけで繊維形成性高分子量重合体としたときに融点が200℃以上のものであるが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸の残基と、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、p-キシレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、芳香族又は脂環族ジオールの残基とからなるポリエステルセグメントなどを挙げることができる。

【0024】さらに、上記の酸のいずれかを2種以上又は/及び上記のグリコールのいずれかを2種以上を使用した共重合ポリエステルセグメントなども挙げることができる。

【0025】また、分子量400以上の低融点軟質重合体セグメント構成成分は、ポリエステル系ブロック共重合体中で実質的に非晶の状態を示すものであり、該セグメント構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が80℃以下のものをいう。その分子量は、通常400～8000、好ましくは700～5000である。

【0026】また、ポリエステル系ブロック共重合体中の低融点軟質重合体セグメント構成成分の割合は5～80重量%であるのが好ましい。特に好ましい割合は15～50重量%である。

【0027】本発明において使用される低融点軟質重合体セグメント構成成分としては、ポリε-カプロラク톤等の環状エステルのポリマーなどが特に好ましい。さらにポリリブチレンテレフタレート成分を含むのが好ましい。

【0028】上記ポリエステルは、いずれも従来の方法により重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。

【0029】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温水中で無荷重状態で処理して収縮前後の長さから、 $\text{熱収縮率} = ((\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ}) \times 100 (\%)$  の式で算出したフィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で5～60%であり、好ましくは5～50%であり、さらに好ましくは10～30%であり、85℃・5秒で65～95%であり、好ましくは65～75%であり、さらに好ましくは、65～70%である。主収縮方向と直交する方向において、85℃・5秒で10%以下であり、好ましくは6%以下である。

【0030】主収縮方向の温湯収縮率が70℃・5秒で5%未満の場合は、低温収縮性が不足し、収縮温度を高くする必要があり好ましくない。一方、60%を越える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がりが発生し好ましくない。

【0031】85℃・5秒の収縮率は65～95%であり、65%未満の場合は、ボトルの首部の収縮が不十分になり好ましくない。一方、95%を越える場合は加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。

【0032】また、主収縮方向の熱収縮応力は、90℃で13MPa以下であることが必要である。これは、本発明者らが、鋭意検討した結果、熱収縮応力と収縮仕上がり性について相関があることを見出したことによる。つまり、収縮応力が低いと、収縮がゆっくりと起こり、フィルムの各部分が均一に収縮することによって考えられる。主収縮方向の熱収縮応力は、好ましくは10MP

a以下である。13MPaを越えると熱収縮によるラベルの飛び上がり、歪み等が発生し易く好ましくない。

【0033】このように、主収縮方向の熱収縮応力は、90℃で13MPa以下であるようにするためには、例えば、あまり高倍率で引っ張りすぎないことが好ましい。このとき、あまり高温で延伸しない方が、高い収縮率を得ることができる。さらに、熱収縮フィルムのガラス点移転温度を低めに設定することが、低温収縮性を得るためには好ましい。

10 【0034】主収縮方向における処理温度80℃・5秒および処理温度70℃・処理時間5秒における温湯収縮率差(ΔHS)は60%以下が好ましく、さらに好ましくは55%以下である。60%以下となると急激な熱収縮がおきにくく、熱収縮によるシワ、収縮ムラ、歪み等が発生しにくくなる。

【0035】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは、特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして10～200μmが好ましく、20～100μmがさらに好ましい。

20 【0036】フィルムのヘーズは10%未満であり、さらには9%未満であることが好ましい。フィルムヘーズが10%未満であると印刷後のラベルの発色性が向上し好ましい。

【0037】次に本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造法について、具体例を説明するが、この製造法に限定されるものではない。

【0038】本発明に用いるポリエステル原料をホッパードライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度で溶融しフィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。

30 【0039】次に、得られた未延伸フィルムを、Tg-5℃以上、Tg+15℃未満の温度で、横方向に3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上延伸するのが好ましい。さらに、Tg℃以上、Tg+10℃未満の温度で延伸することが、高収縮率と低収縮応力を両立させるという点で好ましい。

40 【0040】Tg-5℃未満の温度で延伸した場合、本発明の構成要件である熱収縮率を得にくいばかりでなく、得られたフィルムの透明性が悪化するため好ましくない。

【0041】又、Tg+15℃以上の温度で延伸した場合、得られたフィルムは高速装着時のフィルム腰が不十分であり、かつフィルムの厚みむらが著しく損なわれるため好ましくない。

【0042】次に、必要により、65～100℃の温度で熱処理して、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。

50 【0043】延伸の方法は、テンターでの横1軸延伸の

みでなく、付加的に縦方向に延伸し 2 軸延伸することも可能である。このような 2 軸延伸は、逐次 2 軸延伸法、同時 2 軸延伸法のいずれの方法によってもよく、さらに必要に応じて、縦方向または横方向に再延伸を行ってもよい。

【0044】なお、本発明を目的を達成するには、主収縮方向としては横方向が実用的であるので、以上では、主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示したが、主収縮方向を縦方向とする場合も、上記方法における延伸方向を 90 度変えるほかは、上記方法の操作に準じて製膜することができる。

【0045】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの厚みから、厚み分布＝（（最大厚み－最小厚み）／平均厚み）×100（％）の式で算出されたフィルムの厚み分布が 6％以下であることが好ましい。さらに好ましくは、5％以下である。

【0046】厚み分布が 6％以下のフィルムは、例えば収縮仕上り性評価時に実施する 3 色印刷で、色の重ね合せが容易であるのに対し、6％を越えたフィルムは色の重ね合せの点で好ましくない。

【0047】熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させるためには、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って実施される予備加熱工程では、熱伝達係数が  $0.0013 \text{ カロリー} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  ( $0.0054 \text{ J} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ ) 以下となるよう低風速で所定のフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

【0048】このとき、ノズルからの風速を  $12 \sim 16 \text{ m} / \text{sec}$  の範囲で予熱することが、ヘーズが低減の点でも好ましい。未延伸フィルムを予熱する設備としては、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御するためにインバーターを取り付け、風速の変動を抑制でき\*

$$\text{熱収縮率} = ((\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ}) \times 100(\%) \quad (1)$$

【0055】(2) 熱収縮応力  
東洋精機（株）製テンシロン（加熱炉付き）強伸度測定機を用い、熱収縮性フィルムから主収縮方向の長さ 200 mm、幅 20 mm のサンプルを切り出し、チャック間 100 mm で、予め  $90^\circ\text{C}$  に加熱した雰囲気中で送風を止めて、サンプルをチャックに取り付け、その後速やかに加熱炉の扉を閉め送風を開始した時に検出される応力を測定し、チャートから求まる最大値を熱収縮応力 (MPa) とした。

【0056】(3) フィルムヘーズ  
日本電飾工業（株）製 1001DP を用い、JIS K 7136 に準じ測定した。

【0057】(4) 収縮仕上り性  
熱収縮性フィルムに、あらかじめ東洋インキ製造（株）の草・金・白色のインキで 3 色印刷した。

【0058】Fuji Astec Inc 製スチームトンネル（型式：SH-1500-L）を用い、通過時間 5 秒、ゾー

\* する設備や、熱源に  $50 \text{ kPa}$  以下 ( $5 \text{ kgf} / \text{cm}^2$  以下) の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備などが挙げられる。

【0049】また、延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、巾方向のフィルム温度斑を小さくするためには、延伸工程の熱伝達係数は  $0.0009 \text{ カロリー} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  ( $0.0038 \text{ J} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ ) 以上、好ましくは  $0.0011 \sim 0.0017 \text{ カロリー} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  ( $0.0046 \sim 0.0072 \text{ J} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ ) の条件がよい。

【0050】予備加熱工程の熱伝達係数が  $0.0013 \text{ カロリー} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  ( $0.0054 \text{ J} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ ) を越える場合、また、延伸工程での熱伝達係数が  $0.0009 \text{ カロリー} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  ( $0.0038 \text{ J} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ ) 未満の場合、厚み分布が均一になりにくく、得られたフィルムを多色印刷加工する際、多色の重ね合せで図柄のずれが起こり好ましくない。

【0051】

20 【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

【0052】本発明のフィルムの評価方法は下記の通りである。

【0053】(1) 熱収縮率

フィルムを  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  の正方形に裁断し、所定温度  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  の温水中において、無荷重状態で所定時間処理して熱収縮させた後、フィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下記 (1) 式に従いそれぞれ熱収縮率を求めた。該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。

【0054】

ン温度  $90^\circ\text{C}$  で、 $500 \text{ ml}$  のペットボトル（高さ  $20.6 \text{ cm}$ 、中央部直径  $6.5 \text{ cm}$ ）（（株）吉野工業所製でキンビバレッジ（株）の午後の紅茶に使用されているボトル）を用いてテストした（測定数＝20）。

【0059】評価は目視で行い、基準は下記の通りとした。

【0060】

シワ、飛び上り、収縮不足の何れも未発生 : ○

シワ、飛び上り、又は収縮不足が発生 : ×

【0061】(5)  $T_g$ （ガラス転移点）

セイコー電子工業（株）製の DSC（型式：DSC220）を用いて、未延伸フィルム  $10 \text{ mg}$  を、 $-40^\circ\text{C}$  から  $120^\circ\text{C}$  まで、昇温速度  $20^\circ\text{C} / \text{分}$  で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点を  $T_g$ （ガラス転移点）とした。

【0062】(6) 厚み分布

アンリツ（株）製の接触厚み計（型式：KG60/A）

を用いて、縦方向 5 cm、横方向 50 cm のサンプルの厚みを測定し（測定数 = 20）、各々のサンプルについて、下記（2）式により厚み分布（厚みのバラツキ）を\*

$$\text{厚み分布} = \left( \frac{\text{最大厚み} - \text{最小厚み}}{\text{平均厚み}} \right) \times 100 (\%) \quad (2)$$

6 % 以下 → ○

6 % より大きく 10 % 未満 → △

10 % 以上 → ×

#### 【0064】（7）極限粘度

試料 200 mg をフェノール／テトラクロロエタン = 50 / 50 の混合溶媒 20 ml に加え、110℃で1時間加熱した後、30℃で測定した。

【0065】実施例に用いたポリエステルは以下の通りである。

【0066】ポリエステル A：ポリエチレンテレフタレート（極限粘度（IV）0.75 dl/g）

ポリエステル B：エチレングリコール 70 モル%、ネオペンチルグリコール 30 モル% とテレフタル酸とからなるポリエステル（IV 0.72 dl/g）

ポリエステル C：ポリブチレンテレフタレート 70 重量%、ε-カプロラクトン 30 重量% とからなるポリエステルエラストマー（IV 1.30 dl/g）

ポリエステル D：ポリブチレンテレフタレート（IV 1.20 dl/g）

【0067】（実施例 1）ポリエステル A 15 重量%、ポリエステル B 65 重量%、ポリエステル C 20 重量% を混合したポリエステルの、280℃で溶融し T ダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの T<sub>g</sub> は 60℃であった。

【0068】該未延伸フィルムを、フィルム温度が 73℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に 65℃で 5 倍に延伸し、厚み 50 μm の熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。予備加熱工程及び延伸工程における熱伝達係数はそれぞれ 0.0011 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0046 J/cm<sup>2</sup>・sec・K)、0.0012 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0050 J/cm<sup>2</sup>・sec・K) とした。

【0069】（実施例 2）ポリエステル A 15 重量%、ポリエステル B 70 重量%、ポリエステル C 15 重量% を混合したポリエステルの、280℃で溶融し T ダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの T<sub>g</sub> は 63℃であった。

【0070】該未延伸フィルムを、フィルム温度が 79℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に 68℃で 5 倍に延伸し、厚み 50 μm の熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。予備加熱工程及び延伸工程における熱伝達係数はそれぞれ 0.0011 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0046 J/cm<sup>2</sup>・sec・K)、0.0012 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0050 J/cm<sup>2</sup>・sec・K) とした。

【0071】（実施例 3）ポリエステル A 15 重量%、

\* 求めた。また、該厚み分布の平均値（n = 50）を下記の基準に従って評価した。

#### 【0063】

ポリエステル B 75 重量%、ポリエステル C 10 重量% を混合したポリエステルの、280℃で溶融し T ダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの T<sub>g</sub> は 65℃であった。

【0072】該未延伸フィルムを、フィルム温度が 83℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に 72℃で 5 倍に延伸し、厚み 50 μm の熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。予備加熱工程及び延伸工程における熱伝達係数はそれぞれ 0.0011 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0046 J/cm<sup>2</sup>・sec・K)、0.0012 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0050 J/cm<sup>2</sup>・sec・K) とした。

【0073】（実施例 4）ポリエステル A 15 重量%、ポリエステル B 75 重量%、ポリエステル D 10 重量% を混合したポリエステルの、280℃で溶融し T ダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの T<sub>g</sub> は 69℃であった。

【0074】該未延伸フィルムを、フィルム温度が 83℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に 73℃で 5 倍に延伸し、厚み 50 μm のフィルムを得た。予備加熱工程及び延伸工程における熱伝達係数はそれぞれ 0.0011 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0046 J/cm<sup>2</sup>・sec・K)、0.0012 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0050 J/cm<sup>2</sup>・sec・K) とした。

【0075】（実施例 5）ポリエステル A 10 重量%、ポリエステル B 80 重量%、ポリエステル D 10 重量% を混合したポリエステルの、280℃で溶融し T ダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの T<sub>g</sub> は 65℃であった。

【0076】該未延伸フィルムを、フィルム温度が 83℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に 72℃で 5 倍に延伸し、厚み 50 μm のフィルムを得た。予備加熱工程及び延伸工程における熱伝達係数はそれぞれ 0.0011 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0046 J/cm<sup>2</sup>・sec・K)、0.0012 カロリー/cm<sup>2</sup>・sec (0.0050 J/cm<sup>2</sup>・sec・K) とした。

【0077】（比較例 1）延伸温度を 75℃とした以外は実施例 1 に記載した方法と同様にして、厚み 50 μm の熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。

【0078】（比較例 2）延伸温度を 55℃とした以外は実施例 1 に記載した方法と同様にして、製膜した。フィルムはテンター出口で全巾にわたって白化していた。

【0079】（比較例 3）ポリエステル A 10 重量%、ポリエステル B 60 重量%、ポリエステル C 30 重量%

を混合したポリエステルを 280℃で溶融し T ダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの T<sub>g</sub> は 52℃であった。

【0080】該未延伸フィルムを、フィルム温度が 65℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に 61℃で 5 倍に延伸し、厚み 50 μm のフィルムを得た。

【0081】（比較例 4）ポリエステル A 40 重量%、ポリエステル B 50 重量%、ポリエステル C 10 重量%を混合したポリエステルを 280℃で溶融し T ダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの T<sub>g</sub> は 69℃であった。

【0082】該未延伸フィルムを、フィルム温度が 87℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に 83℃で 5 倍に延伸し、厚み 50 μm の熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。

【0083】（比較例 5）延伸倍率を 4.0 倍に変更した以外は実施例 1 に記載した方法と同様にして、厚み 50 μm の熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。

【0084】（比較例 6）延伸温度を 81℃に変更した以外は実施例 1 に記載した方法と同様にして、厚み 50

μm の熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。

【0085】（比較例 7）予熱時のノズルからの風速を 11 m/sec とした以外は実施例 1 に記載した方法と同様にして、厚み 50 μm の熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。

【0086】実施例 1～5 及び比較例 1～7 で得られたフィルムの評価結果を表 1 に示す。表 1 から明らかなように、実施例 1～5 で得られたフィルムはいずれも収縮仕上り性が良好であった。また、厚み分布も良好であった。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、特に収縮ラベル用として好適である。

【0087】一方、比較例 1 で得られた熱収縮性フィルムは厚み分布が劣る。また比較例 1、3、4、5、6 及び 7 で得られた熱収縮性フィルムは、収縮によってシワ、収縮不足が発生し、いずれも収縮仕上り性が劣る。このように比較例で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムはいずれも品質が劣り、実用性が低いものであった。

【0088】

【表 1】



	原料系(重量%)			フィルムTg (°C)	製膜条件			温湿収縮率(%)			フィルム ヘーズ (%)	ΔHS (%)	収縮応力 (Mpa)	収縮 仕上 り性	厚み 分布
	ポリエステルA	ポリエステルB	ポリエステルC		ポリエステルD	延伸倍率 (倍)	延伸温度 (°C)	予熱風速 (m/sec)	横方向 70°C	縦方向 85°C					
実施例1	15	65	20	—	5.0	65	14	47	68	-4	6	25	9	○	○
実施例2	15	70	15	—	5.0	69	14	41	69	-6	7	37	11	○	○
実施例3	15	75	10	—	5.0	72	14	29	70	-6	8	53	12	○	○
実施例4	15	75	—	10	5.0	83	14	15	68	-5	7	58	11	○	○
実施例5	10	80	10	—	5.0	72	14	29	70	-6	7	54	11	○	○
比較例1	15	75	10	—	5.0	75	14	30	61	-1	6	49	7	x	x
比較例2	15	65	20	—	5.0	55	11	—	—	—	18	—	—	—	—
比較例3	10	60	30	—	5.0	61	14	52	63	1	6	15	6	x	Δ
比較例4	40	50	—	10	5.0	83	11	24	63	3	7	58	8	x	○
比較例5	15	65	20	—	4.0	65	11	42	63	-3	5	29	6	x	Δ
比較例6	15	65	20	—	5.0	81	11	17	59	-1	5	67	7	x	x
比較例7	15	75	10	—	5.0	65	11	49	71	-1	13	51	15	○	○

\*ポリエステルA : TPA//EG=100//100 (mol%)

\*ポリエステルB : TPA//EG/NPG=100//70/30 (mol%)

\*ポリエステルC : ポリエステルD//ε-カプロラク톤=70/30 (wt%)

\*ポリエステルD : TPA//BD=100//100 (mol%)

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られる。

【0090】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルム

は、ボトルのフルラベルとして使用する場合、熱収縮によるシワ、収縮斑、歪み及び収縮不足の発生が極めて少ない良好な仕上がり性が可能であり、印刷適性に優れるフルボトルラベル用途として極めて有用である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	メモコード* (参考)
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
C 0 8 L 67:00		C 0 8 L 67:00	
(31)優先権主張番号	特願2001-109026(P2001-109026)	(31)優先権主張番号	特願2001-109028(P2001-109028)
(32)優先日	平成13年 4 月 6 日(2001. 4. 6)	(32)優先日	平成13年 4 月 6 日(2001. 4. 6)
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(33)優先権主張国	日本 (J P)
		F ターム(参考)	4F071 AA44 AF30Y AF61Y BA01 BB06 BC01 4F210 AA24 AA45 AE01 AG01 RA03 RC02 RG02 RG04 RG43